

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-259938  
(43)Date of publication of application : 08.10.1996

(51)Int.Cl. C09K 11/06  
H05B 33/10  
H05B 33/14

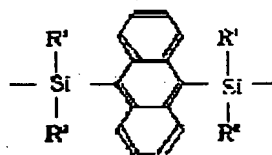
(21)Application number : 07-091367 (71)Applicant : TOAGOSEI CO LTD  
(22)Date of filing : 24.03.1995 (72)Inventor : SATO SHIN  
KURIYAMA AKIRA

## (54) LUMINOUS DISPLAY ELEMENT AND ITS PRODUCTION

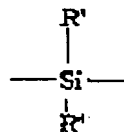
### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To produce a luminous display element the electrodes of which can be processed into a display pattern without complexity, in which the electrode parts connected to the display pattern are inconspicuous and which can display a complicated pattern by composing the luminous layer of a specified compound.

**CONSTITUTION:** A luminous display element provided with transparent bases with transparent electrodes and metallic electrodes formed on the transparent electrodes, wherein the luminous layer is made of a polysilane derivative the main chain of which partially consists of anthrylene groups and which comprises structural units A represented by formula I (wherein R1 and R2 are each 1-6 C linear alkyl, provided that the total number of carbon atoms of R1 and R2 is within 8) and structural units B represented by 34 formula II (wherein R3 and R4 are each 1-6 C alkyl, aryl or aralkyl) and has a molar ratio structural units A/ structural units B of 0.5-10 and a weight-average molecular weight of 1000-1000000. The hole transport function of this element can be eliminated by irradiating it with ultraviolet rays. Therefore, the pattern not irradiated with ultraviolet rays forms a pattern which does not luminesce under applied voltage, whereas the pattern not irradiated with ultraviolet rays forms a pattern which luminesces under applied voltage.



I



II

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.12.1996  
[Date of sending the examiner's decision of rejection]  
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number] 2800935  
[Date of registration] 10.07.1998  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-259938

(43)公開日 平成8年(1996)10月8日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 11/06		9280-4H	C 0 9 K 11/06	Z
H 0 5 B 33/10			H 0 5 B 33/10	
33/14			33/14	

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平7-91367

(22)出願日 平成7年(1995)3月24日

(71)出願人 000003034

東亜合成株式会社

東京都港区西新橋1丁目14番1号

(72)発明者 佐藤 伸

茨城県つくば市大久保2番 東亜合成株式  
会社つくば研究所内

(72)発明者 栗山 晃

茨城県つくば市大久保2番 東亜合成株式  
会社つくば研究所内

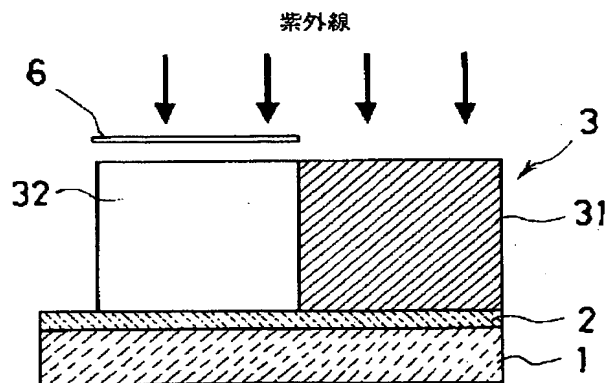
(74)代理人 弁理士 小島 清路

(54)【発明の名称】 発光表示素子及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 電極を表示パターンに加工する複雑さがなく、所定の表示パターンを接続する電極部分が目立つこともなく、複雑をパターンの表示ができる発光表示素子及びその製造方法を提供する。

【構成】 透明電極2付き透明基板1と、該透明電極上に形成される発光層3と、該発光層上に形成される金属電極4とを備え、上記発光層3は、主鎖の一部にアントリレン基を含有したポリシラン誘導体（発光波長が可視領域にあり且つ紫外線照射によりホール輸送機能が消失するもの）から構成され、該発光層3に、所定の照射パターンとなるように紫外線照射を行い、該紫外線照射が行われた照射パターンであるとともに電圧印加により発光しない所定の非発光パターン31と、該紫外線照射が行われない非照射パターンであるとともに電圧印加により発光する所定の発光パターン32とが上記発光層3内に直接形成されている。



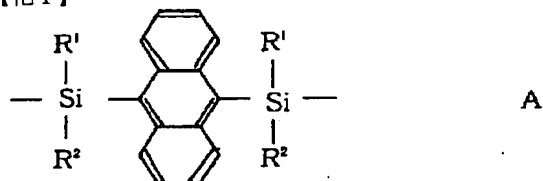
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明電極付き透明基板と、該透明電極上に形成される発光層と、該発光層上に形成される金属電極とを備え、

上記発光層が、下記に示す、主鎖の一部にアントリレン基を含有したポリシラン誘導体から構成されていることを特徴とする発光表示素子。

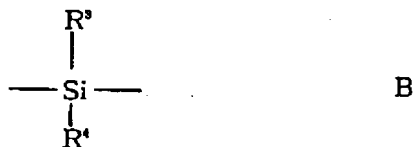
【上記ポリシラン誘導体】；式A

## 【化1】



(式中、 $R^1$  及び  $R^2$  は同一の若しくは異なる炭素数1～6の直鎖状アルキル基であり、且つ  $R^1$  及び  $R^2$  の炭素数の合計が8以内である。) で表される構造単位Aと、式B

## 【化2】



(式中、 $R^3$  及び  $R^4$  は同一であっても異なってもよく、炭素数1～10のアルキル基、アリール基又はアラルキル基である。) で表される構造単位Bとからなり、上記構造単位A／上記構造単位Bのモル比(%)が0.5～10%であって重量平均分子量が1,000～1,000,000であるポリシラン誘導体。

【請求項2】 透明電極付き透明基板と、該透明電極上に形成される発光層と、該発光層上に形成される金属電極とを備え、

上記発光層は、請求項1に記載のポリシラン誘導体から構成され、該発光層に対し、所定の照射パターンにおいて紫外線照射を行い、該紫外線照射が行われた照射パターンであるとともに電圧印加により発光しない所定の非発光パターンと、該紫外線照射が行われない非照射パターンであるとともに電圧印加により発光する所定の発光パターンとが上記発光層内に直接形成されていることを特徴とする発光表示素子。

【請求項3】 透明電極付き透明基板の該透明電極上に、請求項1に示す、主鎖の一部にアントリレン基を含有したポリシラン誘導体から構成される発光層を形成し、

その後、この透明電極・発光層付き透明基板の一方の面から、該発光層に対し、所定の照射パターンにおいて紫外線照射を行い、該紫外線照射が行われた照射パターンであるとともに電圧印加により発光しない所定の非発光

パターンと、該紫外線照射が行われない非照射パターンであるとともに電圧印加により発光する所定の発光パターンとを上記発光層内に直接形成し、

次いで、上記発光層上に金属電極を形成することを特徴とする発光表示素子の製造方法。

【請求項4】 透明電極付き透明基板の該透明電極上に、請求項1に示す、主鎖の一部にアントリレン基を含有したポリシラン誘導体から構成される発光層を形成し、その後、該発光層上に金属電極を形成し、

10 次いで、この透明電極・発光層・金属電極付き透明基板の上記透明基板側から、上記発光層に対し、所定の照射パターンにおいて紫外線照射を行い、該紫外線照射が行われた照射パターンであるとともに電圧印加により発光しない所定の非発光パターンと、該紫外線照射が行われない非照射パターンであるとともに電圧印加により発光する所定の発光パターンとを上記発光層内に直接形成することを特徴とする発光表示素子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

20 【産業上の利用分野】 本発明は、発光表示素子及びその製造方法に関し、更に詳しくは、電極を表示パターンに加工する複雑さがなく、所定の表示パターンを接続する電極部分が目立つこともなく、複雑なパターンの表示ができる発光表示素子、及びその製造方法に関する。本発明は、有機発光材料を発光層とする有機EL素子及び発光ダイオード型の発光表示素子等に広く利用される。

## 【0002】

30 【従来の技術】 有機EL素子は、有機材料を発光材料として使用し、それを電氣的に発光させるもので、大面積化、薄型化可能な新しいタイプの発光表示素子として期待が大きく、鋭意研究開発が進められている。このような有機EL素子の代表的なものは、アプライド・フィジックス・レターズ (Applied Physics Letters)、第51巻、第12号、第913頁から第915頁(1987年)に記載されている。即ち、発光材料にアルミニウムキノリノレート錯体(以下、「Alq3」という。)、ホール輸送補助電極材料にジ

40 アミン誘導体を用い、酸化インジウム・スズ合金(以下、「ITO」ともいう。)を透明電極として塗布したガラス基板上に、ガラス基板／透明電極(ITO)／ジアミン誘導体/Alq3/マグネシウム・アルミニウム合金電極(金属電極)の順に積層したもので、ITO電極をマイナス、マグネシウム・アルミニウム合金電極をプラスにして電圧を印加すると、Alq3の層が発光し、ガラス基板側から発光が観測できるというものである。

50 【0003】 また、応用物理、第61巻、第10号、第1044頁から第1047頁(1992年)には他の例として、発光材料のクマリン6を電子輸送補助材料のオキサジアゾール誘導体(Bu-PBD)とホール輸送補

助材料のポリ(N-ビニルカルバゾール)(PVK)とともに混合し発光層用の材料とし、酸化インジウム・スズ合金(ITO)を透明電極として塗布したガラス基板上に、ガラス基板/透明電極(ITO)/混合発光層材料/マグネシウム・アルミニウム合金電極の順に積層したもので、ITO電極をマイナス、マグネシウム・アルミニウム合金電極をプラスにして電圧を印加すると、クマリン6が発光するとしている。上記に示すような有機EL素子は、有機発光材料を電子やホールの輸送を補助する材料とともにプラス極になるITO等の透明電極とマイナス極になるアルミニウムやアルミニウム・マグネシウム合金の電極で挟み込んだもので、発光材料からの発光を透明電極を塗布してあるガラス基板側から取り出す構造になっている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記従来の有機EL素子は、薄膜で大型の表示素子として期待されているが、文字等の情報を表示伝達する表示素子を作製するには、従来の無機発光ダイオードを用いた表示素子と同様に、発光素子セグメントをX-Yマトリックスに並べて作製し、且つ配線を行い、文字パターンを発光を実現する方法や、あらかじめ発光セグメントの電極形状自体を文字パターンに加工することにより、文字パターンを発光を実現するという煩雑な方法に依るしかなかった。

【0005】本発明者らは、文字情報を伝達するための発光表示素子を容易に作製するための方法について鋭意研究を重ねた結果、かかる目的に合致する材料及び作製方法を見出し本発明を完成した。本発明は、電極を表示パターンに加工する複雑さがなく、所定の表示パターンを接続する電極部分が目立つこともなく、複雑なパターンの表示ができる発光表示素子、及びその製造方法を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本第1発明の発光表示素子は、透明電極付き透明基板と、該透明電極上に形成される発光層と、該発光層上に形成される金属電極とを備え、上記発光層が、前記特許請求の範囲に示す、主鎖の一部にアントリレン基を含有したポリシラン誘導体から構成されていることを特徴とする。本第2発明の発光表示素子は、上記第1発明の発光表示素子を構成する発光層に対し、所定の照射パターンにおいて紫外線照射を行い、該紫外線照射が行われた照射パターンであるとともに電圧印加により発光しない所定の非発光パターンと、該紫外線照射が行われない非照射パターンであるとともに電圧印加により発光する所定の発光パターンとが上記発光層内に直接形成されていることを特徴とする。

【0007】本第3発明の発光表示素子の製造方法は、透明電極付き透明基板の該透明電極上に、請求項1に示す、主鎖の一部にアントリレン基を含有したポリシラン誘導体から構成される発光層を形成し、その後、この透

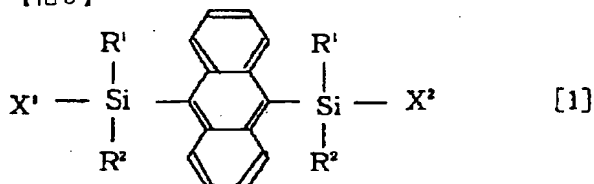
明電極・発光層付き透明基板の一方の面から、該発光層に、所定の照射パターンとなるように紫外線照射を行い、該紫外線照射が行われた照射パターンであるとともに電圧印加により発光しない所定の非発光パターンと、該紫外線照射が行われない非照射パターンであるとともに電圧印加により発光する所定の発光パターンとが上記発光層内に直接形成し、次いで、上記発光層上に金属電極を形成することを特徴とする。

【0008】本第4発明の発光表示素子の製造方法は、透明電極付き透明基板の該透明電極上に、請求項1に示す、主鎖の一部にアントリレン基を含有したポリシラン誘導体から構成される発光層を形成し、その後、該発光層上に金属電極を形成し、次いで、この透明電極・発光層・金属電極付き透明基板の上記透明基板側から、上記発光層に、所定の照射パターンとなるように紫外線照射を行い、該紫外線照射が行われた照射パターンであるとともに電圧印加により発光しない所定の非発光パターンと、該紫外線照射が行われない非照射パターンであるとともに電圧印加により発光する所定の発光パターンとが上記発光層内に直接形成することを特徴とする。

【0009】本発明で用いられる上記ポリシラン誘導体の一方の構造単位である構造単位Aにおいて、 $R^1$ 及び $R^2$ は同一の若しくは異なる炭素数1~6の直鎖状アルキル基であり、且つ $R^1$ 及び $R^2$ の炭素数の合計が8以内である。好ましい $R^1$ 若しくは $R^2$ は、炭素数1~4の直鎖状アルキル基であり、また更に好ましくは $R^1$ 及び $R^2$ のいずれか一方がメチル基である。 $R^1$ 又は $R^2$ が分岐状であるか、 $R^1$ 又は $R^2$ の炭素数が6を越えるか、又は $R^1$ 及び $R^2$ の炭素数の合計が8を越えると、その立体障害により、原料である下記式【1】で表される化合物と下記式【2】で表される化合物との、アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属共存下における反応性が低下し、本発明のポリシラン誘導体の収率の低下につながり、工業的に不利である。 $R^1$ 及び $R^2$ として具体的にはメチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基及びn-ヘキシル基が挙げられる。

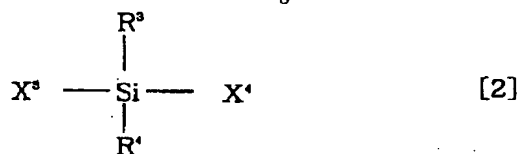
## 【0010】

## 【化3】



## 【0011】

## 【化4】



【0012】本発明で用いられるポリシラン誘導体の他方の構造単位である構造単位Bにおいて、 $R^3$  及び  $R^4$  は同一であっても異なってもよく、炭素数1~10の直鎖状又は分岐状アルキル基、アリール基又はアラルキル基である。該アルキル基は好ましくは炭素数1~6の直鎖状又は分岐状アルキル基であり、具体的にはメチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基等が挙げられる。また、該アラルキル基におけるアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基等が挙げられる。また、上記アリール基及びアラルキル基は、該ポリシラン誘導体を製造する後述の重合に際し、式〔2〕で表されるシラン化合物及びアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属と反応しない置換基を、芳香環上に有するものをも含めるものとし、かかる置換基としては、例えば炭素数1~6、好ましくは1~4の直鎖状又は分岐状アルキル基（例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基等）、炭素数1~6、好ましくは1~4の直鎖状又は分岐状アルコキシ基（例えばメトキシ基、エトキシ基等）等が挙げられる。該アリール基として具体的にはフェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。また、該アラルキル基として具体的にはベンジル基、トリルメチル基、キシリルメチル基、クメニルメチル基、フェネチル基、ジフェニルメチル基、トリチル基、トリトリルメチル基、トリ（ジメチルフェニル）メチル基、メトキシフェニルメチル基、ジエトキシフェニルメチル基等が挙げられる。

【0013】 $R^3$  と  $R^4$  の組合せは特に限定されないが、それらのいずれかが炭素数1~6、より好ましくは1~4の直鎖状又は分岐状アルキル基特にメチル基であり、他方が炭素数1~6、特に1~4の直鎖状又は分岐状アルキル基、アリール基又はアラルキル基であることが好ましい。特に好ましい  $R^3$  と  $R^4$  の組合せは、一方がメチル基で他方が炭素数1~4の直鎖状アルキル基又はアリール基の組合せである。

【0014】本発明で用いられるポリシラン誘導体を構成する構造単位A／構造単位Bのモル比（％）は0.5~10％である。該モル比（％）が0.5％より小さいとアントリレン基の割合が少なくなりすぎ、可視領域での発光が起こらないか微弱すぎ、また、発光効率が悪くなる。また、10％より大きいと構造単位Bの繰返し数が十分でなく、ポリシランとしての機能、例えばエネルギーバンドやホール（正孔）輸送性が得られない。ポリシラン部が充分なエネルギーバンド（ $\sigma$ - $\sigma$ バンド）

を形成し、且つホール輸送性を有し、更にアントリレン部の $\pi$ 電子と共役するには、該モル比（％）が5％以下であることが好ましく、また充分な可視発光の機能を得るには該モル比（％）が1％以上であることが好ましい。尚、上記構造単位のモル比（％）は以下の方法によって求められるモル比（％）を意味する。

【0015】これは、下記①~⑤の手順により算出する。

①アントラセンについての標準吸光度を次の通り求める。所定モル量のアントラセンをクロロホルム溶媒に溶解した標準溶液を調製して、そのUV吸光の $\lambda_{max}$ におけるモル吸光度を測定し、これを標準吸光度とする。

②目的生成物中の構造単位Aのモル数を次の通り求める。標準溶液と同一溶媒で且つ同モル濃度（ポリマー全体の数平均分子量から換算）の目的生成物（ポリマー）溶液を調製し、UV吸光におけるアントラセンに帰属される $\lambda_{max}$ のモル吸光度を測定し、先の標準吸光度で除することにより、目的生成物中におけるアントリレン基のモル数を求める。この値は構造単位Aのモル数に等しい。

【0016】③目的生成物中の構造単位Aの重量を下式により算出する。

構造単位Aの重量＝（原料に用いたビスシルルアントラセン化合物〔1〕からハロゲン原子 $X^1$  及び  $X^2$  を差し引いた構造単位Aの分子量）×（構造単位Aのモル数）

④目的生成物中の構造単位Bのモル数を下式により算出する。

構造単位Bのモル数＝（モル吸光度の測定に用いた目的生成物の重量－構造単位Aの重量）／（原料に用いたシラン化合物〔2〕からハロゲン原子 $X^3$  及び  $X^4$  を差し引いた構造単位Bの分子量）

⑤目的生成物中の構造単位A／構造単位Bのモル比（％）を下式により算出する。

構造単位A／構造単位B〔モル比（％）〕＝（②で求めた構造単位Aのモル数）×100／（④で求めた構造単位Bのモル数）

【0017】上記ポリシラン誘導体の重量平均分子量は1,000~1,000,000、好ましくは2,000~500,000である。重量平均分子量が1,000未満の場合にはポリマーの単離精製が困難となり、また生成したポリマーは成形加工し難いポリマーであり、また1,000,000を越える場合には溶媒に溶解した場合、粘度が高くなり過ぎ、スピンコートやキャスト法等による成膜性能が悪くなる。尚、上記重量平均分子量はGPC法（ポリスチレン換算）によって求められる重量平均分子量を意味する。上記ポリシラン誘導体は種々の有機溶媒、特に非プロトン性有機溶媒、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、*n*-ヘキサン、*n*-オクタン、テトラヒドロフラン等に溶解する。

【0018】上記ポリシラン誘導体は上記式〔1〕で表

される 9, 10-ビス (ジアルキルハロシリル) アントラセン (以下、ビスシリルアントラセン化合物〔1〕という。) と、上記式〔2〕で表されるシラン化合物 (以下、シラン化合物〔2〕と称する) とを、アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の共存下に、不活性溶媒中で反応させることにより得ることができる。

【0019】上記ビスシリルアントラセン化合物〔1〕は新規化合物であり、その製法は後述する。このビスシリルアントラセン化合物〔1〕の  $R^1$  及び  $R^2$  は、上記ポリシラン誘導体に関して説明した通りである。また  $X^1$  又は  $X^2$  で示されるハロゲン原子としては、好ましくは塩素原子又は臭素原子が挙げられ、特に好ましくは塩素原子である。

【0020】上記ビスシリルアントラセン化合物〔1〕の好ましい例としては 9, 10-ビス (ジメチルクロロシリル) アントラセン、9, 10-ビス (ジエチルクロロシリル) アントラセン、9, 10-ビス (ジ  $n$ -プロピルクロロシリル) アントラセン、9, 10-ビス (ジ  $n$ -ブチルクロロシリル) アントラセン、9, 10-ビス (メチルエチルクロロシリル) アントラセン、9, 10-ビス (メチル  $n$ -プロピルクロロシリル) アントラセン、9, 10-ビス (メチル  $n$ -ブチルクロロシリル) アントラセン、9, 10-ビス (メチル  $n$ -ペンチルクロロシリル) アントラセン、9, 10-ビス (メチル  $n$ -ヘキシルクロロシリル) アントラセン、9, 10-ビス (エチル  $n$ -プロピルクロロシリル) アントラセン、9, 10-ビス (エチル  $n$ -ブチルクロロシリル) アントラセン、9, 10-ビス (エチル  $n$ -ペンチルクロロシリル) アントラセン、9, 10-ビス (エチル  $n$ -ヘキシルクロロシリル) アントラセン、9, 10-ビス ( $n$ -プロピル  $n$ -ブチルクロロシリル) アントラセン、9, 10-ビス ( $n$ -プロピル  $n$ -ペンチルクロロシリル) アントラセンが挙げられ、特に好ましい例としては 9, 10-ビス (ジメチルクロロシリル) アントラセン、9, 10-ビス (メチルエチルクロロシリル) アントラセン、9, 10-ビス (メチル  $n$ -プロピルクロロシリル) アントラセン、9, 10-ビス (メチル  $n$ -ブチルクロロシリル) アントラセン、9, 10-ビス (メチル  $n$ -ペンチルクロロシリル) アントラセン、9, 10-ビス (メチル  $n$ -ヘキシルクロロシリル) アントラセンが挙げられる。

【0021】上記シラン化合物〔2〕の  $R^3$  及び  $R^4$  は本発明のポリシラン誘導体に関して説明した通りである。また  $X^3$  又は  $X^4$  で示されるハロゲン原子としては、好ましくは塩素原子又は臭素原子が挙げられ、特に好ましくは塩素原子である。このシラン化合物〔2〕の好ましい例としてはジメチルジクロロシラン、ジエチルジクロロシラン、ジプロピルジクロロシラン、ジブチルジクロロシラン、ジペンチルジクロロシラン、ジヘキシルジクロロシラン、メチルエチルジクロロシラン、メチ

ルプロピルジクロロシラン、メチルブチルジクロロシラン、メチルペンチルジクロロシラン、メチルヘキシルジクロロシラン、エチルプロピルジクロロシラン、エチルブチルジクロロシラン、エチルペンチルジクロロシラン、エチルヘキシルジクロロシラン、プロピルブチルジクロロシラン、メチルフェニルジクロロシラン、エチルフェニルジクロロシラン、メチルトリルジクロロシラン、エチルトリルジクロロシラン、メチルキシリルジクロロシラン、エチルキシリルジクロロシラン、メチルナフチルジクロロシラン、メチルベンジルジクロロシラン、エチルベンジルジクロロシラン、メチルフェネチルジクロロシラン等が挙げられ、特に好ましい例としてジメチルジクロロシラン、メチルエチルジクロロシラン、メチル  $n$ -プロピルジクロロシラン、メチル  $n$ -ブチルジクロロシラン、メチルフェニルジクロロシラン等が挙げられる。本発明で用いられるポリシラン誘導体は上記ビスシリルアントラセン化合物〔1〕と上記シラン化合物〔2〕とを、アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属、特に好ましくはアルカリ金属の共存下に、不活性溶媒中で反応させることにより得られるが、アルカリ金属としてはリチウム、ナトリウム、カリウム等が挙げられ、リチウム、ナトリウムが好ましく、ナトリウムが特に好ましい。アルカリ土類金属としてはマグネシウム、カルシウム等が挙げられる。

【0022】原料として用いるビスシリルアントラセン化合物〔1〕とシラン化合物〔2〕の最適な割合は、両原料の反応性によって異なるので、目的とするポリシラン誘導体の構造単位 A/構造単位 B のモル比 (%) を設定した上で、実験的に所要量を確認して使用することが望ましい。またアルカリ金属又はアルカリ土類金属の使用割合は、ビスシリルアントラセン化合物〔1〕及びシラン化合物〔2〕の合計量 1 モルを基準として 2~5 モルが好ましい。2 モル未満では反応生成物の収率の低下につながり、5 モルを越えても、それに見合う効果が期待できず不経済であり、また過剰のアルカリ金属又はアルカリ土類金属の量が増加するため、その後処理が困難となる。不活性溶媒としては非プロトン性溶媒が好適であり、具体的としてはベンゼン、トルエン、キシレン、 $n$ -ヘキサン、 $n$ -オクタン、テトラヒドロフラン等が挙げられる。不活性溶媒は、シラン化合物〔2〕の濃度が 100 mmol/L ~ 1 mol/L となる程度に用いるのが好適である。

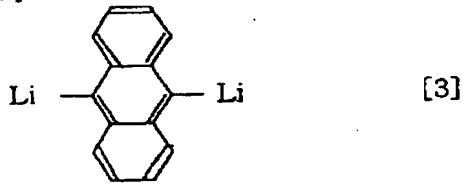
【0023】反応温度は好ましくは 0℃ 以上で反応溶媒の沸点以下である。反応は不活性ガス雰囲気下で行うのが好ましい。反応時間は使用する反応溶媒や反応温度により変化するが、反応は通常 24 時間以内で終了する。反応終了後、反応液を濾過して副生成物の金属塩を除き、濾液をメタノール等の貧溶媒中に滴下して生成物を沈殿させることにより、目的のポリシラン誘導体を得ることができる。上記ポリマーの製造原料の一つであるビ

9

ビスシリルアントラセン化合物〔1〕も新規化合物であつて、例えば、式〔3〕

【0024】

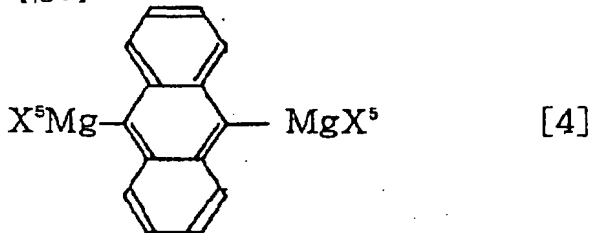
【化5】



【0025】で表される9, 10-ジリチオアントラセン又は式〔4〕

【0026】

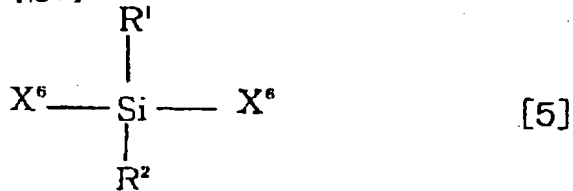
【化6】



【0027】(式中、 $X^5$  はハロゲン原子である。)で表されるグリニャール試薬、即ち9, 10-ジマグネシウムハロゲノアントラセンと、式〔5〕

【0028】

【化7】



【0029】(式中、 $R^1$  及び  $R^2$  は前記と同様であり、 $X^6$  は化合物〔1〕の  $X^1$  又は  $X^2$  と同様である。)で表されるジアルキルジハロシランとを、不活性溶媒中不活性ガス雰囲気下において反応させることにより、容易にしかも高収率で得ることができる。 $X^5$  で示されるハロゲン原子としては、好ましくは塩素原子又は臭素原子が挙げられる。 $X^6$  で示されるハロゲン原子としては、好ましくは塩素原子又は臭素原子が挙げられ、特に好ましくは塩素原子である。不活性溶媒としては非プロトン性有機溶媒が好適であり、具体的としてはジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、 $n$ -ヘキサン、 $n$ -オクタン、 $n$ -ペンタン、ベンゼン、トルエン、キシレン等が挙げられる。不活性溶媒は、9, 10-ジリチオアントラセン〔3〕又は9, 10-ジマグネシウムハロゲノアントラセン〔4〕の濃度が100mmol/L～2mol/Lとなる程度に用いるのが好適である。不活性ガスとしてはアルゴン、窒素等が挙げられる。ジアルキルジハロシラン〔5〕と9, 10-ジリチオアント

10

ラセン〔3〕又は9, 10-ジマグネシウムハロゲノアントラセン〔4〕との反応割合は、9, 10-ジリチオアントラセン〔3〕又は9, 10-ジマグネシウムハロゲノアントラセン〔4〕に対し、ジアルキルジハロシラン〔5〕が2～10当量であるのが好ましく、更に好ましくは2～6当量である。反応温度は $-30\sim 70^\circ\text{C}$ が好ましく、更に好ましくは $0\sim 50^\circ\text{C}$ であり、最適には $10\sim 50^\circ\text{C}$ である。尚、反応温度が低すぎる場合にはビスシリルアントラセン化合物〔1〕の収率が低下する恐れがある。反応時間は反応温度、反応溶媒等により変化するが、反応は通常24時間以内で終了する。

10

【0030】上記で $X^1$  と  $X^2$  とが異なるビスシリルアントラセン化合物〔1〕を得る場合には、例えば、 $X^6$  が  $X^1$  であるジアルキルジハロシラン〔5〕と  $X^6$  が  $X^2$  であるジアルキルジハロシラン〔5〕の混合物を用いるとか、両化合物を時間をずらして9, 10-ジリチオアントラセン〔3〕又は9, 10-ジマグネシウムハロゲノアントラセン〔4〕と順次反応させる等の手段を取ることができる。上記反応による反応液から、生成したビスシリルアントラセン化合物〔1〕を取得するには、副生したハロゲン化リチウム又はハロゲン化マグネシウムの沈澱を濾過、デカンテーション等により反応液から除去した後、反応溶媒を例えば減圧留去し、残渣をペンタン等の不活性溶媒から再結晶する等の方法により精製すればよい。取得されるビスシリルアントラセン化合物〔1〕は黄色の固体である。尚、ビスシリルアントラセン化合物〔1〕は次の重合のためには必ずしも精製しなくてもよく、例えば上記で反応溶媒を減圧留去した後の段階で重合に供してもよい。

20

30

【0031】また、ビスシリルアントラセン化合物〔1〕の製造に用いるジアルキルジハロシラン〔5〕と、生成したビスシリルアントラセン化合物〔1〕と反応させるシラン化合物〔2〕とが同一の化合物の場合には、ビスシリルアントラセン化合物〔1〕の製造時に、アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属を共存させると共に、ジアルキルジハロシラン〔5〕をビスシリルアントラセン化合物〔1〕の製造のみならず、次のポリマーの製造にも十分な量用いることにより、一つの反応系において、本発明で用いられるポリシラン誘導体を得ることができる。

40

【0032】

【作用】本発明において使用する上記発光材料を用いて、従来構造の有機EL素子(発光表示素子)を作製する。即ち、図1に示すように、酸化インジウム・スズ合金(ITO)を透明電極2として表面に塗布してあるガラス基板1上に、この発光材料をスピコートして発光層3を形成し、更に、この上に、アルミニウム(Al)電極4を真空蒸着技術を用いて積層した。この発光層3の厚みとしては、50～100ナノメートルが好ましい。ITO透明電極2をプラス、Al電極4をマイナスにし

50

て、リード線5a、5bから電圧を印加すると、図2に示すようにガラス基板1側から、電極形状に相当した発光パターン32を観測できる。尚、文字パターン等を発光表示する場合は、図1の発光素子を文字パターンに多数並べ、電極をリード線等で結合させる方法とすることができる。

【0033】更に他の簡易型の方法として、電極の形状をあらかじめ文字パターンと相似にしておく方法がある。即ち、図3に示すように、アルミニウムの電極を文字パターン4aに形成する。この文字パターン電極部分4aにリード線5bを接続し、先ほどと同様に電圧を印加すると、図4に示すように、文字パターン32の発光をガラス基板1側から観測することができる。尚、文字パターンの電極をITO電極に形成しておいても同様の結果が得られる。また、電極パターンの形成方法には、フォトリソグラフィ技術で、電極を文字パターンにする方法と、あらかじめ文字パターンが抜け落ちた蒸着用マスクを用いる方法等がある。前者は、複数の行程を追加する必要がある。また、後者は複雑な文字パターンの形成が困難な場合がある。

【0034】一方、ポリシラン類は、そのポリシランが有する特性吸収波長以下の光照射（例えばポリ（メチルフェニルシラン）の場合、350nm以下の紫外光の照射）によりケイ素-ケイ素結合の開裂及び酸化ケイ素の形成が起こり、ポリシラン類が一般に有しているホール輸送機能が消滅することは知られるところである【参考文献：（1）有機ケイ素ポリマーの合成と応用、櫻井英樹監修、株式会社シーエムシー発行、第128頁から第148頁（1989年）、（2）アブライド・フィジックス・レターズ、第55巻、第2141頁（1990年）】。膜厚50～100ナノメートルの発光層に紫外線を照射する場合、照射時間としては1～5分が適当である。

【0035】本発明に用いた発光材料は、前述のポリシラン誘導体であることから、同様に350nm以下の紫外光を照射するとホールの輸送機能が消滅する。そこで、次のような実験を行った。先ず、図5に示すように、先に述べた有機EL素子の作製手順に従って、酸化インジウム・スズ合金（ITO）を透明電極2として表面に塗布してあるガラス基板1上に、上記発光材料をスピコートして発光層3を形成した。次に、発光層3の一部をマスク6で覆い発光層3の表面側から350nm以下の紫外光を照射した。その後、アルミニウム（A1）電極4を真空蒸着技術を用いて積層した（図6）。ITO透明電極2をプラス、A1電極4をマイナスにして、リード線（図示せず）から電圧を印加すると、紫外線の照射時にマスクすることにより、ホール輸送機能が消失しなかった非照射部分32のみ（照射部分は31）から発光を観測することができた。

【0036】また、同様に図7に示すように、透明電極

2付きガラス基板1の上に、順次、発光層3及び金属電極4を形成させて有機EL素子を作製した（図7）。そして、図8に示すように、このガラス基板1側の一部をマスク6で覆い紫外線照射した場合においても、ガラス基板1を透過した紫外線成分によって照射部分31のホール輸送機能の消失がおり、ホール輸送機能が消失しなかった非照射部分32のみから発光を観測することができた。

【0037】この実験から、以下のような作製プロセスによって、パターン表示用の有機EL素子が容易に作製可能であることがわかった。即ち、本発明のように、紫外線照射によりホール輸送機能が消失するとともに可視領域で発光する発光材料から発光層3が形成されている。従って、この発光層に、所定の照射パターンとなるように紫外線照射を行い、該紫外線照射が行われた照射パターンであるとともに電圧印加により発光しない所定の非発光パターン31と、該紫外線照射が行われない非照射パターンであるとともに電圧印加により発光する所定の発光パターン32とが上記発光層内に直接形成できる。これにより、複雑な電極パターンを形成することなく、電圧印加による発光パターン、特に複雑な発光パターンを容易に得ることができる。

【0038】

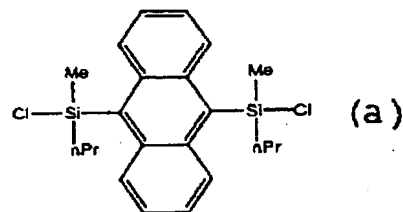
【実施例】以下、実施例及び参考例に基づいて本発明を具体的に説明する。

発光材料の合成

本実施例で用いるポリシラン誘導体からなる発光材料は、以下のようにして合成された。下記（a）に示すモノマー1〔9，10ビス（メチルプロピルクロロシリルアントラセン）〕と下記bに示すモノマー2〔メチルフェニルジクロロシラン〕を、仕込み比を表1に示すように変えて、表1のような特性を持つ、下記（c）に示すポリマー3（試料番号R1～R4）を合成した。

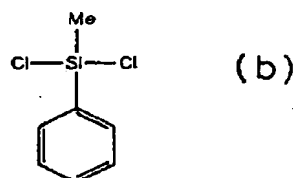
【0039】

【化8】



【0040】

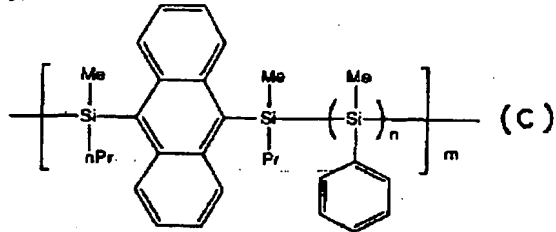
【化9】





【0041】

【化10】



\* 【0042】

【表1】

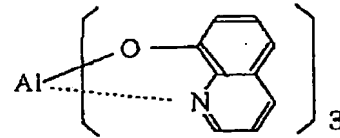
\*  
表 1

試料番号	モノマー-1 (mmol)	モノマー-2 (mmol)	2/1 (仕込み比)	ポリマー-3		
				収率 (%)	Mn	Mw
R2	5.0	60.0	12.0	51.8	4,600	8,500
R3	2.5	60.0	24.0	48.2	6,500	11,600
R4	1.0	60.0	60.0	56.8	8,300	16,200
R1	5.6	28.0	5.0	47.0	3,600	7,400

【0043】この合成条件は以下の通りである。即ち、アルゴン雰囲気中の容器にナトリウム及びトルエンを仕込み、このトルエンの沸点まで加熱し、還流雰囲気下でナトリウムを溶融させ、激しく攪拌してナトリウムを細かく分散させた。この後、攪拌しながら内容物温度を溶媒の沸点付近に保ち、所定量のモノマー（a）及び（b）の混合物を徐々に滴下し、その後3時間反応させた。重合反応終了後、室温まで冷却し、副生した塩化ナトリウム及び過剰の金属ナトリウムを濾別した後、濾液をメタノールに滴下してポリマーを沈殿させた。これを分取、乾燥させて目的物を得た。いずれのポリマー3ともに有機EL素子に使用可能であったが、モノマー仕込み比率【モノマー2/モノマー1】が12ないし24程度の時、好ましい発光特性が得られた。尚、これらのポリマーは発光スペクトルによれば、いずれも480nmの発光を示した。更に、それらのいずれのポリマーも、その発光効率はAlq<sub>3</sub>の約1.5倍で約15%であった。また、最も好ましいのは仕込み比が24の試料R3であった。尚、アントリレン基の含有比率は、モノマーの仕込み比率とはほぼ等しいことを光学吸収特性から確認した。そのため、表1にはこの仕込み比が表記されている。また、表1中の重量平均分子量及び数平均分子量はGPC法（ポリスチレン換算）によって求めた。更に、上記発光効率は、クロロホルム中、標準物質として式

【0044】

【化11】



で表されるAlq<sub>3</sub>（発光効率10.1%）を用いて測定した。

## 【0045】実施例1

まず、シート抵抗20~30オーム/cm<sup>2</sup>、透過率80~90%の酸化インジウム・スズ合金（ITO）の透明電極2を塗布してある厚さ1mmのガラス基板（図9）1を準備する。そして、この透明電極2上に、前述のアントリレン基を含有したポリシラン誘導体のトルエン溶媒（ポリシラン誘導体3mg当たりトルエン300マイクロリッターで溶解した。）をスピンコートして、厚さ50ナノメートルの発光層3を形成した（図10）。その後、ポリエチレンのシート（市販のOHP用シート）に、発光表示したい文字パターン「EL」の逆視パターン（マスク部分）61を印刷したマスク6を用意する（図11）。そして、このマスク6を発光層3の上に被せた後（図11）、150W高圧水銀キセノンランプから30cmの距離で60秒間紫外光成分を含んだランプの放射光に暴露した。その結果、発光層3のうち光の照射部分（パターン）31は酸化されて、ホール輸送機能が消失したことになる（図12）。尚、同図中、32は非照射部分（パターン）を示す。次に、発光層3の表面に、真空蒸着法によってアルミニウム電極（厚さ0.2μm）4を形成し、有機EL素子（発光表示素子）を作製した（図13）。この有機EL素子に、リード線（図示せず。）を取り付け、ITO電極2をプラス、ア

ルミニウム電極4をマイナスにして、電圧を印加したところ、10V位から文字パターン「EL」の発光32が、ガラス基板1側から観測できた(図14)。尚、発光層3を30ナノメートルから150ナノメートルの範囲で厚さを変えて、同様の実験を行った結果、50~100ナノメートルの厚さのとき、良好な有機EL素子が得られた。

#### 【0046】実施例2

実施例1と同様にしてITO透明電極2付きのガラス基板1(図15)上に、アントリレン基含有の上記ポリシラン誘導体を、そのトルエン溶液を用いてスピンコートして、発光層3を透明電極2上に形成した(図16)。その後、その上に、アルミニウム電極4を真空蒸着によって形成した(図17)。それぞれの膜厚等は実施例1と同一にした。この段階で通常の有機EL素子が完成したが、本実施例では、更に、図18に示すように、ガラス基板1の発光取り出し側(電極・発光層等を形成したのと反対側)から、ポリエチレン製のマスク6(尚、マスク部分61のパターンは「EL」を示す。)を通して、90秒、暴露した。尚、この暴露時間以外は、上記実施例1と同一の装置・条件で、紫外光成分を含んだランプの放射光にて照射した。この有機EL素子に、リード線(図示せず。)を取り付け、ITO電極2をプラス、アルミニウム電極4をマイナスにして電圧を印加したところ、10V位から文字パターン「EL」32の発光が、ガラス基板1側から観測できた(図19)。

#### 【0047】参考例1

本参考例は、発光材料が本発明に用いたアントリレン基含有のポリシラン誘導体の様に、紫外線光の照射によって酸化し、容易に発光パターンを形成できるような機能をもたない発光材料を用いた場合に文字パターンの表示を行うための作製方法の例である。しかし、発光材料の取り扱い、同じなので、便宜上、発光材料には実施例と同一のものをを用いた。上記実施例と同様に、ITO透明電極2付きのガラス基板1(図20)上に、同様のトルエン溶液を用いてスピンコートして、発光層3を形成した(図21)。その後、表示したい文字パターン「EL」と逆パターン61に抜かれたステンレス製の蒸着マスク6(図22)で発光層3の上を覆い、真空蒸着によって文字パターンのアルミニウム電極4bを、発光層3の上に形成した(図23)。尚、この場合には引出しリード41bが形成されている。次いで、文字パターンのアルミニウム電極4bをマイナス、ITO透明電極2をプラスにして電圧を印加すると、文字パターン「EL」32の発光が、ガラス基板1側から観測できた(図24)。この場合には、引出しリード相当部321も同時に発光する。

【0048】尚、本発明においては、前記具体的実施例に示すものに限られず、目的、用途に応じて本発明の範囲内で種々変更した実施例とすることができる。即ち、

透明電極としては、上記ITOのみならず、酸化インジウム若しくは酸化スズ等の他の透明導電材料とすることができる。透明基板及び発光パターンの形状、大きさ等は種々のものとすることができる。この透明基板の材料としては、上記実施例に示すガラスに限らず、樹脂(例えばポリアクリル酸エステル等のアクリル樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート等)を用いることもできる。また、発光材料も、上記実施例で用いたもののみならず、本発明の範囲内に示される、発光波長が可視領域である他のポリシラン誘導体を用いることもできる。更に、発光層の形成方法も公知の種々の方法を用いることができる。

#### 【0049】

【発明の効果】以上のように、本発明の発光表示素子は、紫外線照射によりホール輸送機能を消失させることができるという特徴をもったポリシラン誘導体からなる発光材料を用いることによって、従来の発光材料を用いた発光表示素子で文字パターンを発光表示させる際に必要になった蒸着用ステンレスマスク等の加工プロセスが省けると共に、文字パターンを接続する電極部分が目立つことがなくなり、また、複雑な文字パターンの表示も可能になった。また、本発明に使用されるポリシラン化合物は、その発光波長が可視領域に存在し、且つ発光効率が大きいので、人間の視認が可能で且つ発光表示素子としての効率に優れる。更に、これは有機溶剤、好ましくは非プロトン性有機溶剤、特にベンゼン、トルエン、キシレン等の無極性芳香族系溶媒に可溶のため、フィルムに成形し易く、そのため、発光層としての被膜の形成に優れ、また、ポリマー自体の物性を測定するのに大変好都合である。更に、本発明の製造方法によれば、文字パターン(特に複雑な文字パターン)を発光する発光表示素子、特に上記に示す有用な発光表示素子を極めて容易に製造できる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】発光層全面を発光させる態様の発光表示素子の斜視図である。

【図2】図1に示す発光表示素子が発光させた状態を示す斜視図である。

【図3】文字パターンの金属電極が発光層上に形成された状態を示す説明図である。

【図4】図4に示す発光表示素子が発光させた状態を示す斜視図である。

【図5】発光層上にマスクを用いて紫外線を照射した状態を示す説明断面図である。

【図6】図5に示す紫外線照射後に金属電極を形成した状態を示す説明断面図である。

【図7】紫外線照射前の発光表示素子の説明断面図である。

【図8】図7に示す発光表示素子にマスクを用いて紫外線を照射した状態を示す説明断面図である。

【図9】実施例1に係る透明電極付きガラス基板の斜視図である。

【図10】図9に示す透明電極付きガラス基板上に発光層を形成した状態を示す斜視図である。

【図11】図10に示す発光層上にマスクを配置しようとする説明図である。

【図12】図11にて配置されたマスクの上から紫外線を照射した状態を示す説明図である。

【図13】図12にて紫外線が照射された発光層上に金属電極を形成した発光表示素子の説明図である。

【図14】図12に示す発光表示素子を発光させた状態を示す説明図である。

【図15】実施例2に係る透明電極付きガラス基板の斜視図である。

【図16】図15に示す透明電極付きガラス基板上に発光層を形成した状態を示す斜視図である。

【図17】図15に示す発光層上に金属電極を形成した状態を示す説明図である。

【図18】図17にて示す透明電極・発光層・金属電極付きガラス基板のガラス基板側にマスクを配置しようとする

\*する説明図である。

【図19】実施例2において製造された発光表示素子を発光させた状態を示す説明図である。

【図20】参考例1に係る透明電極付きガラス基板の斜視図である。

【図21】図20に示す透明電極付きガラス基板上に発光層を形成した状態を示す斜視図である。

【図22】図21に示す発光層上に所定パターンを有する金属電極を形成するためにマスクを配置しようとする状態を示す説明図である。

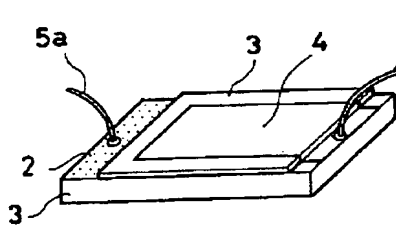
【図23】図22に示すマスクを用いて所定パターンの金属電極を発光層上に形成した発光表示素子の説明図である。

【図24】図23に示す発光表示素子を発光させた状態を示す説明図である。

【符号の説明】

1；ガラス基板、2；ITO透明電極、3；発光層、31；照射部分、32；発光部分、4；アルミニウム電極（金属電極）、5a、5b；リード線、6；マスク、61；マスク部分。

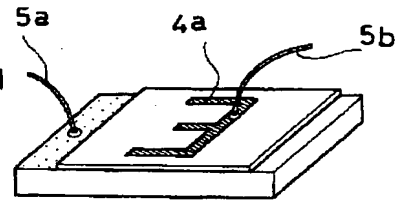
【図1】



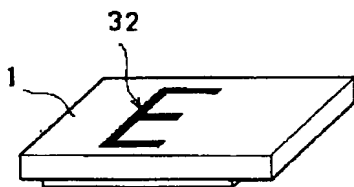
【図2】



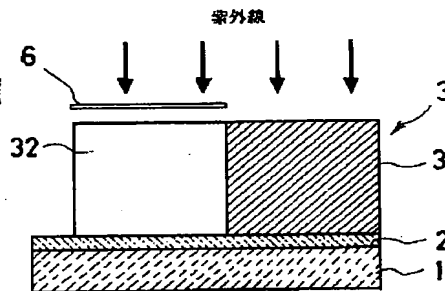
【図3】



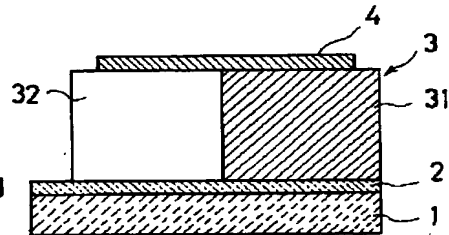
【図4】



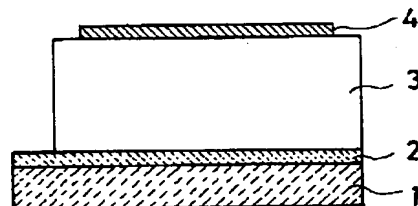
【図5】



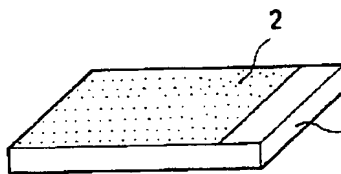
【図6】



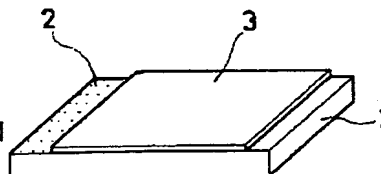
【図7】



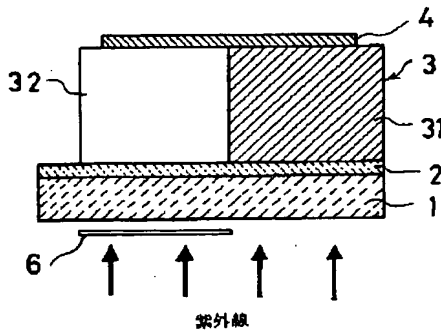
【図9】



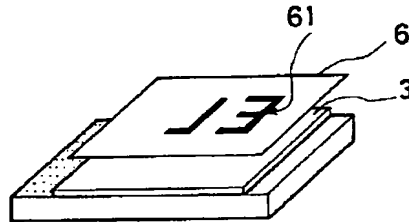
【図10】



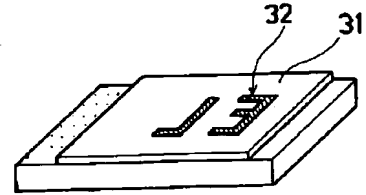
【図8】



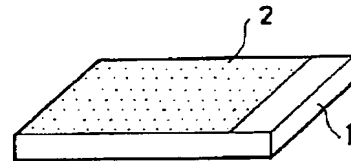
【図11】



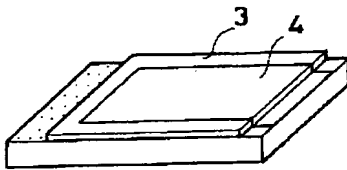
【図12】



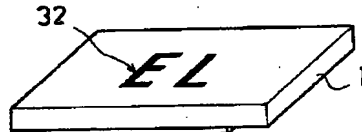
【図15】



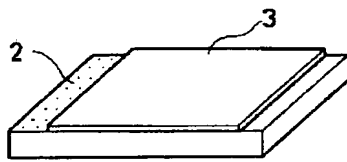
【図13】



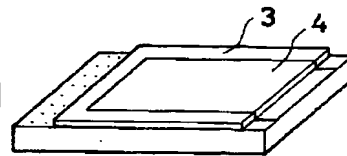
【図14】



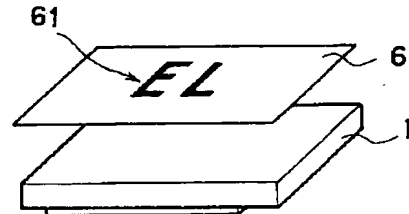
【図16】



【図17】



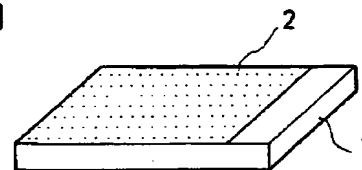
【図18】



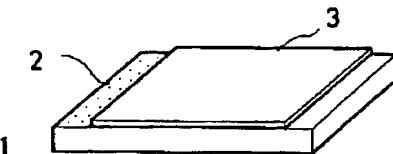
【図19】



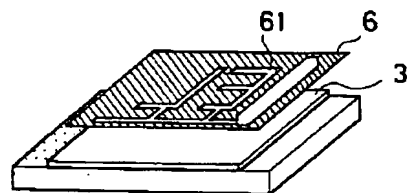
【図20】



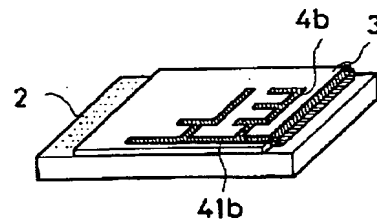
【図21】



【図22】



【図23】



【図24】

